

# **PROCESS FOR THE TREATMENT OF WASTE WATER CONTAINING ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS**

**Publication number:** WO9514639 (A1)

**Publication date:** 1995-06-01

**Inventor(s):** DILLA WOLFGANG [DE]; DILLENBURG HELMUT [DE]; KREBBER HANS-GEORG [DE]; PLOENISSEN ERICH [DE] +

**Applicant(s):** SOLVAY DEUTSCHLAND [DE]; DILLA WOLFGANG [DE]; DILLENBURG HELMUT [DE]; KREBBER HANS GEORG [DE]; PLOENISSEN ERICH [DE] +

**Classification:**






- **international:** *C01B31/08; C02F1/02; C02F1/28; C02F3/02; C02F3/12; C02F3/34; C02F9/00; C01B31/00; C02F1/02; C02F1/28; C02F3/02; C02F3/12; C02F3/34; C02F9/00;* (IPC1-7): C01B31/08; C02F1/02; C02F1/28; C02F3/12

- **European:** C01B31/08P; C02F1/02C; C02F1/28D; C02F3/02; C02F9/00E

**Application number:** WO1994EP03761 19941112






**Priority number(s):** DE19934339887 19931123

**Also published as:**

 DE4339887 (A1)  
 PL312985 (A1)  
 JP9505237 (T)  
 EP0730560 (A1)  
 CZ9601047 (A3)

more >>

**Cited documents:**

 EP0362934 (A1)  
 EP0196402 (A2)  
 EP0202382 (A2)  
 WO9205118 (A1)  
 GB191219357 (A)

## **Abstract of WO 9514639 (A1)**

The invention relates to a process for the treatment of waste water containing organic and inorganic compounds, especially those produced in epichlorohydrin synthesis. According to the invention, the waste water undergoes thermal-alkaline treatment, adsorption treatment with activated carbon, in which regeneration of the activated carbon is an integral part of the continuous process, and biological treatment.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

L1 ANSWER 2 OF 3 HCAPLUS COPYRIGHT 2011 ACS on STN  
 AN 1995:655212 HCAPLUS Full text  
 DN 123:40252  
 OREF 123:7185a,7188a  
 TI Removal of AOX and COD from epichlorohydrin manufacturing  
 wastewaters  
 IN Dilla, Wolfgang; Dillenburg, Helmut; Krebber, Hans-Georg;  
 Ploenisen, Erich  
 PA Solvay Deutschland GmbH, Germany  
 SO Ger. Offen., 6 pp.  
 CODEN: GWXXBX  
 DT Patent  
 LA German  
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 4339887	A1	19950524	DE 1993-4339887	
WO 9514639	A1	19950601	WO 1994-EP3761	
EP 730560	A1	19960911	EP 1995-900727	
CN 1145612	A	19970319	CN 1994-193244	
JP 09505237	T	19970527	JP 1994-514793	
DE 1993-4339887	A	19931123		
WO 1994-EP3761	W	19941112		

AB The wastewater is subjected to thermal-alkali and adsorptive  
 treatment on activated charcoal, followed by biol. degradation, e.g.,  
 with Clavibacter, Cellulomonas, Aureobacterium, Microbacterium,  
 Curtobacterium, Alcaligenes. OSC.G 1 THERE ARE 1 CAPLUS RECORDS  
 THAT CITE THIS RECORD (1 CITINGS)

L2 ANSWER 2 OF 3 WPIX COPYRIGHT 2011 THOMSON REUTERS on STN  
 AN 1995-195140 [199526] WPIX Full-text  
 DNC C1995-090354 [199526]  
 TI Biological treatment of waste water containing organic halogen  
 cpds. after  
 hydrothermal and/or adsorptive pretreatment  
 DC D15; D16; E19  
 IN DILLA W; DILLENBURG H; KREBBER H; KREBBER H G; PLOENISSEN E  
 PA (SOLV C) SOLVAY DEUT GMBH  
 CYC 24  
 PI DE 4339887 A1 19950524 (199526)\* DE 6[0]  
 WO 9514639 A1 19950601 (199527) DE 22[0]  
 <--  
 CZ 9601047 A3 19960814 (199639) CS  
 EP 730560 A1 19960911 (199641) DE [0]  
 JP 09505237 T 19970527 (199731) JA 17[0]  
 CN 1145612 A 19970319 (200104) ZH  
 ADT DE 4339887 A1 DE 1993-4339887 19931123; CN 1145612 A CN 1994-  
 193244  
 19941112; WO 9514639 A1 WO 1994-EP3761 19941112; EP 730560 A1 WO  
 1994-EP3761 19941112; JP 09505237 T WO 1994-EP3761 19941112; EP  
 730560 A1  
 EP 1995-900727 19941112; JP 09505237 T JP 1995-514793 19941112; CZ  
 9601047  
 A3 CZ 1996-1047 19941112  
 FDT EP 730560 A1 Based on WO 9514639 A; JP 09505237 T Based on WO  
 9514639 A  
 PRAI DE 1993-4339887 19931123  
 IC ICM C02F001-28  
 IPCR C01B0031-00 [I,C]; C01B0031-08 [I,A]; C02F0001-02 [I,A]; C02F0001-  
 02  
 [I,C]; C02F0001-28 [I,A]; C02F0001-28 [I,C]; C02F0003-02 [I,A];  
 C02F0003-02 [I,C]; C02F0003-12 [I,A]; C02F0003-12 [I,C]; C02F0003-  
 34  
 [I,A]; C02F0003-34 [I,C]; C02F0009-00 [I,A]; C02F0009-00 [I,C]  
 EPC C01B0031-08P; C02F0001-02C; C02F0001-28D; C02F0003-02; C02F0009-  
 00E  
 AB DE 4339887 A1 UPAB: 20051007  
 Treatment of waste water containing more than 10 mg/l adsorbable  
 organic halogen cpds. (AOX) and more than 0.1 g/l total dissolved  
 organic substances comprises pretreating the waste water and then  
 treating it with Gram-positive and/or-negative bacteria at up to  
 35°C for 4-24 hr. Pretreatment comprises: (a) adjusting the pH to  
 10-14 (if necessary) and heating at more than 75°C and at least 1  
 bar (absolute) for at least 0.5 hr; and/or (b) adjusting the pH to  
 4-12, cooling to 35°C or less, and contacting with activated  
 charcoal (AC) for 3-15 hr. where the AC has a surface area of 800-  
 1200 m<sup>2</sup>/g and a particle size of 0.8-4 mm. In case (b), the AC is  
 regenerated by (i) washing with at least partially deionised water,  
 treating with 0.5-5 M NaOH at 75-185°C for 0.5-7 hr. cooling to  
 35°C or less, and washing as above or (ii) cooling, washing as  
 above, and cooling to 35°C or less. The regenerated AC is re-used  
 in step (b).  
 USE The process is especially applicable to waste water  
 from epichlorohydrin synthesis.

ADVANTAGE - AOX and COD levels can be reduced by at least  
90%.

MC CPI: D04-A01F; D04-A01J; D04-B06E; D05-H; E10-H04; E11-M; E11-Q02



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C02F 1/02, 1/28, 3/12, C01B 31/08</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/14639</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 1. Juni 1995 (01.06.95)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP94/03761 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 12. November 1994 (12.11.94)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 39 887.1      23. November 1993 (23.11.93)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> SOLVAY DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> DILLA, Wolfgang [DE/DE]; Ludwigstrasse 9, D-47495 Rheinberg (DE). DILLENBURG, Helmut [DE/DE]; Ludwigstrasse 4, D-47495 Rheinberg (DE). KREBBBER, Hans-Georg [DE/DE]; Goldstrasse 40, D-47495 Rheinberg (DE). PLÖNISSEN, Erich [DE/DE]; Drosselweg 3, D-47495 Rheinberg (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> LAUER, Dieter, Solvay Deutschland GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, CZ, JP, KR, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR THE TREATMENT OF WASTE WATER CONTAINING ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS		
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON ORGANISCHE UND ANORGANISCHE VERBINDUNGEN ENTHALTENDEN ABWÄSSERN		
<b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a process for the treatment of waste water containing organic and inorganic compounds, especially those produced in epichlorohydrin synthesis. According to the invention, the waste water undergoes thermal-alkaline treatment, adsorption treatment with activated carbon, in which regeneration of the activated carbon is an integral part of the continuous process, and biological treatment.		
<b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von organische und anorganische Verbindungen enthaltenden Abwässern, vorzugsweise aus der Epichlorhydrinsynthese. Erfindungsgemäß wird das Abwasser einer thermisch-alkalischen Behandlung, einer adsorptiven Behandlung an Aktivkohle, wobei die Regenerierung der Aktivkohle Bestandteil des kontinuierlichen Verfahrens ist, sowie einer biologischen Behandlung unterzogen.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Behandlung von organische und anorganische  
Verbindungen enthaltenden Abwässern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von organische und anorganische Verbindungen enthaltenden Abwässern, vorzugsweise aus der Epichlorhydrinsynthese, die adsorbierbare organische Halogenverbindungen enthalten.

Bei der Herstellung von Epichlorhydrin durch Umsetzung von Dichlorpropanol mit mindestens einer alkalisch wirkenden Verbindung fällt ein Abwasser an, das neben geringen Mengen des Reaktionsproduktes und der Ausgangsprodukte weitere organische, chlororganische und anorganische Verbindungen als Nebenprodukte der Synthese enthält. So kann dieses Abwasser folgende Verbindungen enthalten. Chlorierte, aliphatische, cyklische oder alicyklische gesättigte und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, gesättigte und/oder ungesättigte aliphatische und/oder alicyklische Chlor-Ether, -Alkohole, -Ketone, -Aldehyde und/oder -Carbonsäuren sowie neben weiteren zum CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) des Abwassers beitragenden Verbindungen insbesondere Glycerin und Glycerinderivate sowie Carbonsäuren, des weiteren Calciumchlorid, Calciumcarbonat und gegebenenfalls mit Überschuß eingesetztes Calciumhydroxid. Die in dem Abwasser enthaltenen chlororganischen Verbindungen tragen zum Summenparameter AOX (adsorbierbare organische Halogenverbindungen) des Abwassers bei. Der AOX wird als der Teil organischer Halogenverbindungen ( $X=F, Cl, Br, J$ ) bestimmt, die sich an Aktivkohle adsorbieren lassen, wobei die gesamte adsorbierte Menge auf  $X=Cl$  umgerechnet wird. Derartig halogenierte organische Verbindungen enthaltende Abwässer stellen ein besonderes Problem in der Abwasserreinigung dar, da die Entfernung dieser Stoffe wegen der hohen Stabilität der kovalenten Kohlenstoffhalogenbindungen, insbesondere bei  $sp^2$ -gebundenen Halogenen, technisch sehr aufwendig und damit häufig unwirtschaftlich ist. Bekannte Maßnahmen zur Reduzierung halogenierter organischer Stoffe in

Abwässern sind chemisch-physikalische sowie biotechnologische Verfahren.

Verfahren zur chemisch-physikalischen Entfernung von halogenorganischen Verbindungen aus Abwässern werden zu Haupt- oder Vorreinigung mit nachfolgender biochemischer Behandlung des Abwassers eingesetzt.

Methoden, die hier zur Verfügung stehen, sind beispielsweise die Aktivkohlereinigung sowie spezielle Extraktionsverfahren. Nachteil dieser Verfahren ist, daß sie ein mit halogenierten organischen Verbindungen belastetes Sekundärprodukt (beladene Aktivkohle bzw. Extraktionsmittel) erzeugen.

Aktivkohle die mit organischen Inhaltsstoffen aus Abwässern der Epichlorhydrinproduktion beladen ist, läßt sich durch das bekannte Verfahren der Behandlung mit Wasserdampf oder heißen Inertgasen, wie z. B. Stickstoff, nicht ausreichend regenerieren.

Der Abbau von halogenierten organischen Verbindungen in der biochemischen Reinigungsstufe einer Kläranlage wirft ebenfalls verschiedene Probleme auf. Einerseits sind viele dieser Verbindungen nur schwer oder gar nicht einer biologischen Zersetzung durch Mikroorganismen zugänglich, andererseits dürfen die Einsatzkonzentrationen an AOX erzeugenden Stoffen im Abwasser nicht hoch sein und sollten weitgehend konstante Werte aufweisen. Außerdem ist das Volumen des Belebtschlammes in solchen Anlagen groß, und die Anreicherung der organischen Halogenverbindungen im Schlamm stellt ein weiteres Problem dar, so daß vielfach zur Vernichtung halogenorganischer Verbindungen in Abwässern chemisch-thermische Verfahren Anwendung finden. Hierzu gehören die sogenannten naßoxidativen Verfahren, bei denen in einer oxidierenden Atmosphäre bei hohen Temperaturen und erheblichen Drücken eine Zersetzung halogenierter organischer Verbindungen erfolgt.



Diese Verfahren sind jedoch kostenintensiv.

Die extremen physikalischen Bedingungen chemisch-thermischer Verfahren können bekanntlich durch den Einsatz katalytisch wirkender Verbindungen gemildert werden, wobei diese Stoffe entweder durch Zugabe entsprechender Reagenzien in das zu dehalogenierende System gelangen können oder sich während der Zersetzungsreaktion als Zwischenprodukte bilden.

Als Stoffe, die gegenüber organisch gebundenen Halogenen eine hohe Reaktivität aufweisen, werden beispielsweise Metalle, Metallhydride oder Metallalkoholate allein oder in Verbindung mit einer starken Base eingesetzt. Nachteil der bekannten chemisch-thermischen Verfahren sind neben ihren verhältnismäßig hohen Kosten die vielfach langen Reaktionszeiten (oft mehr als 10 Stunden) und die häufig nur mäßigen Abbauraten.

Des weiteren sind Verfahren zur Behandlung von Abwässern aus der Zellstoffbleiche bekannt, bei denen u. a. die im Abwasser enthaltenen Chlorligninverbindungen unter Einhaltung bestimmter Temperaturen, pH-Wert und Verweilzeit, partiell dehalogeniert und/oder dehydrohalogeniert werden (DE-OS 36 20 980, WO 92/05118). Die hier vorgeschlagenen Verfahren können aufgrund der völlig anderen Abwasserzusammensetzungen mit den damit nicht übertragbaren Parametern hinsichtlich pH-Wert, Temperatur, Druck und Verweilzeit auf ein Behandlungsverfahren der Abwasser aus der Epichlorhydrinsynthese nicht übertragen werden.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein kontinuierliches Verfahren zur Behandlung von mit organischen und anorganischen Stoffen belasteten Abwässern, vorzugsweise aus der Epichlorhydrinsynthese bereitzustellen, mit dem eine Reduzierung des AOX-Gehaltes sowie des CSB-Wertes möglich ist. Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Abwasser einer thermisch-alkalischen Behandlung, einer Adsorption an Aktivkohle und einer biologischen Behand-

lung unterworfen wird, wobei unter Beibehaltung des kontinuierlichen Verfahrensablaufes die Regenerierung der Aktivkohle Bestandteil des Verfahrens ist.

Das aus dem Reaktionsbehälter austretende oder ausgetragene Abwasser, das adsorbierbare organische Halogenverbindungen in einer Menge von mehr als 10 mg/l, vorzugsweise mehr als 20 mg/l und ein Gesamtgehalt an gelösten organischen Stoffen von mehr als 0,10 g/l enthält und einen pH-Wert von 10 bis 14, vorzugsweise 11 bis 14 (gemessen bei Raumtemperatur), aufweist oder auf einen solchen pH-Wert eingestellt wird, wird in mindestens einen Reaktor eingebracht und/oder durchläuft diesen, wobei eine Temperatur von mehr als 75 °C, vorzugsweise 85 °C bis 185 °C, ein Druck von mindestens 1 bar (absolut), vorzugsweise 1 bis 10,5 bar (absolut), und einer Verweilzeit von mindestens 0,5 Stunden, vorzugsweise 1 bis 8 Stunden, in dem Reaktor eingestellt oder eingehalten werden. Durch Einhaltung bzw. Einstellung der jeweiligen Sätze von Parametern ist eine gezielte AOX-Abbaurrate möglich. Die AOX-Abbaurrate ist unter anderem abhängig vom Ausgangs-AOX und von der Struktur der AOX-erzeugenden Verbindungen. Folgende Parametersätze sollen vorzugsweise Ausführungsformen der chemisch-thermischen Behandlungsstufe aufzeigen.

Tabelle 1:

Temperatur in °C	Druck in bar (abs.)	Verweilzeit in Stunden	pH-Wert gemessen bei Raumtemperatur
125 - 135	2,5 - 4,0	1 - 8	11,5 - 12,5
125 - 135	2,5 - 4,0	1 - 4	13 - 14
175 - 185	9 - 10,5	1 - 8	11,5 - 12,5
85 - 90	1 - 1,5	1 - 8	11,5 - 12,5
155 - 165	5 - 7,4	1 - 8	11,5 - 12,5

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist bei relativ niedrigen Temperaturen und Drücken sowie einer pH-Wert-Einstellung vorzugsweise im Bereich von 11,5 bis 12,5 (gemessen bei Raumtemperatur)

ratur) eine deutliche Verminderung des AOX-Gehaltes im Abwasser bei Verweilzeiten unter 10 Stunden möglich. Des weiteren ist es vorteilhaft bei der Epichlorhydrinsynthese als calciumhydroxid-haltige wäßrige Lösung oder Suspension Kalkmilch mit einem Überschuß an Calciumhydroxid (bezogen auf die zur vollständigen Umsetzung theoretisch berechneten stöchiometrischen Menge an Dichlorpropanol) einzusetzen, wobei die überschüssige Menge so ausgewählt wird, daß das zu behandelnde Abwasser bereits durch den das Abwasser erzeugenden Prozeß auf pH-Werte von 11 bis 12,5 (gemessen bei Raumtemperatur) eingestellt wird und somit schon bei Austritt aus dem Synthesereaktor den zur thermisch-alkalischen Behandlung notwendigen pH-Wert aufweist. Um das Abwasser gegebenenfalls auf die erfindungsgemäßen pH-Werte einzustellen, kann auch eine entsprechende Menge Alkali und/oder Erdalkalihydroxid, vorzugsweise eine wäßrige Calciumhydroxid- und/oder Natriumhydroxidlösung, eingesetzt werden. Die pH-Wert-Einstellung kann auch mit einer entsprechenden Menge Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonat, vorzugsweise einer wäßrigen Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonatlösung, vorgenommen werden.

Da das aus dem Synthesereaktor austretende Abwasser, insbesondere bei überschüssig eingesetzter Kalkmilch als alkalisch wirkendes Mittel bei der Epichlorhydrinherstellung, suspendierte Feststoffe enthält, was zu Störungen im weiteren Verfahrensablauf führen kann, ist es vorteilhaft, das Abwasser gegebenenfalls vor während und/oder nach den einzelnen Behandlungsstufen von den suspendierten Feststoffen zumindest teilweise zu befreien, indem durch entsprechende übliche Maßnahmen diese Feststoffe abgetrennt bzw. abgeschieden werden. Dies erfolgt vorzugsweise durch chemische Reaktion, indem z. B. suspendiertes Calciumhydroxid durch Zugabe von Salzsäure gelöst wird und/oder durch mechanische Trennverfahren wie beispielsweise Filtration oder Sedimentation.

Wegen der vorgenannten vorhandenen suspendierten Feststoffe erfolgt die Einspeisung des zu behandelnden Abwasser-

stromes am Kopf des Reaktors bzw. der Reaktoren und das behandelte Abwasser wird am Boden des Reaktors ausgetragen. Eine Einspeisung von unten mit aufwärts gerichteter Strömung könnte zu Verstopfungsproblemen durch die suspendierten Feststoffe führen. Zur kontinuierlichen Durchführung der thermisch-alkalischen Behandlungsstufe kann aber auch ein Strömungsrohr oder Rohrreaktor eingesetzt werden, wobei in dem Strömungsrohr oder Rohrreaktor eine Strömungsgeschwindigkeit von mehr als 4 m/sec. eingestellt wird. Vorzugsweise beträgt die Strömungsgeschwindigkeit 8,5 m/sec.

Die in dem Abwasser enthaltenen organischen Verbindungen werden durch diese Behandlung teilweise dechloriert und/oder dehydrochloriert. Dieser thermisch-alkalischen Behandlung schließt sich eine Behandlung mit Aktivkohle an. Dazu wird das die thermisch-alkalische Behandlung verlassende Abwasser zunächst auf eine Temperatur  $\leq 35$  °C abgekühlt und auf einen pH-Wert von 4 bis 12, vorzugsweise 4,5 bis 8 (gemessen bei Raumtemperatur), eingestellt. Die pH-Wert-Einstellung erfolgt in an sich bekannter Weise mittels Säure, vorzugsweise durch Zugabe von Salzsäure.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Abwasser vor Einleiten in dem mit Aktivkohle gefüllten Reaktor von Feststoffen durch Filtration oder anderen bekannten mechanischen oder chemischen Verfahren zu befreien.

Für den kontinuierlichen Ablauf des Verfahrens ist es vorteilhaft, mindestens zwei mit Aktivkohle gefüllte Reaktoren zu installieren, so daß vorzugsweise im Wechsel eine Aktivkohleschüttung regeneriert werden kann und nach der Regenerierung wieder mit dem zu reinigenden Abwasser beschickt werden kann.

Das Abwasser durchläuft mit einer mittleren Verweilzeit von 3 bis 15 Stunden das Aktivkohlebett. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Aktivkohlefestbett eingesetzt. An die Beschaffenheit der Aktivkohle werden folgende

Bedingungen gestellt. Es wird vorzugsweise eine Aktivkohle verwendet, deren spezifische Oberfläche 800 bis 1200 m<sup>2</sup>/g beträgt und die einen bevorzugten Korndurchmesser von 0,8 bis 4 mm hat.

Es ist ein weiterer Vorteil der Erfindung, daß die Regenerierung der mit adsorbierbaren chlororganischen Verbindungen beladenen Aktivkohle Bestandteil des Gesamtverfahrens ist und somit die Entsorgung der Aktivkohle unproblematisch ist. Zur Regenerierung wird der Reaktor, der die beladene Aktivkohle enthält aus dem Verfahren ausgekoppelt, mit deionisiertem oder teilionisierten Wasser gespült und anschließend die Aktivkohle mit Natronlauge einer Konzentration von 0,5 bis 5 mol/l, vorzugsweise 1 mol/l bei 75 bis 185 °C, vorzugsweise bei 95 bis 170 °C, etwa 0,5 bis 7 Stunden, vorzugsweise 1 bis 4 Stunden, thermisch behandelt.

Nach dieser thermischen Behandlung wird die Aktivkohle auf eine Temperatur von  $\geq 35^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, mit deionisiertem oder teildeionisiertem Wasser gewaschen oder zunächst mit deionisiertem oder teildeionisiertem Wasser gewaschen und anschließend auf eine Temperatur von  $\geq 35^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und steht somit wieder zur Behandlung des Abwassers zur Verfügung.

Zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird die Natronlauge mehrfach verwendet. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Natronlauge 2- bis 5-mal zur Regenerierung der Aktivkohle zu verwenden. Vorzugsweise wird die Natronlauge solange wiederverwendet, bis der pH-Wert der Natronlauge (gemessen bei Raumtemperatur)  $\leq 13$  beträgt.

Es hat sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen die regenerierte Aktivkohle in regelmäßigen Abständen zusätzlich mit ca. 5 %iger Salzsäure zu spülen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Aktivkohle nach jeweils 10 bis 30 Beladungen, insbesondere nach 15 bis 25 Beladungen und/oder nach Bedarf, d. h. nach schlechter wer-

dender Adsorptionsleistung mit 5 bis 20 dm<sup>3</sup> Salzsäure (mit einer Konzentration von 0,5 bis 5 mol/l vorzugsweise 0,7 bis 3 mol/l) pro Kilogramm Aktivkohle, vorzugsweise 8 bis 15 dm<sup>3</sup> Salzsäure pro Kilogramm Aktivkohle behandelt, wobei eine Verweilzeit der Salzsäure in der Aktivkohle von 3 bis 15 Stunden, vorzugsweise 5 bis 12 Stunden eingehalten wird. Diese zusätzliche Salzsäurebehandlung hat sich als vorteilhaft bei der Behandlung von Abwässern aus der Epichlorhydrinproduktion, die Calcium-Ionen enthalten, erwiesen.

Nach der Behandlung mit Salzsäure wird die Aktivkohle ebenfalls mit deionisiertem oder teildeionisiertem Wasser gespült.

Die Spülwässer, die verbrauchte Natronlauge sowie die gegebenenfalls eingesetzte Salzsäure können nach gegebenenfalls erforderlicher Neutralisation der biologischen Reinigungsstufe zugeführt werden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Abwässer vor, während und/oder nach den einzelnen Behandlungsstufen von Feststoffen, vorzugsweise durch chemische Reaktion und/oder mechanische Trennverfahren zumindest teilweise zu befreien.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das die Epichlorhydrinsynthese verlassende Abwasser direkt der Aktivkohlebehandlung unterworfen werden. Hierbei muß der pH-Wert des Abwassers auf einen Wert von 4 bis 12, vorzugsweise 4,5 bis 8 (gemessen bei Raumtemperatur), eingestellt werden. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt in bekannter Weise durch Zugabe von Säuren. Nach Abtrennung der Feststoffe wird das Abwasser der biologischen Behandlung zugeführt.

Die biologische Behandlung kann in aeroben oder anaeroben Betrieb durchgeführt werden, vorzugsweise unter aeroben Bedingungen im Belebtschlammbecken.

Das Abwasser, das einen pH-Wert von 7 bis 11, vorzugsweise 7,5 bis 10,5, aufweist oder auf einen solchen eingestellt wird, wird in die biologische Behandlungsstufe eingeleitet. Die pH-Wert-Einstellung erfolgt in bekannter Weise. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Abwasser vor Einleiten in die biologische Stufe von den Feststoffen durch Filtration oder anderen bekannten mechanischen oder chemischen Verfahren zu befreien.

Zur biologischen Behandlung des Abwassers wird ein Gemisch aus grampositiven Bakterien mit einem Anteil mit 20 bis 98 % an der gesamten Biozönose und gramnegativen Bakterien mit einem Anteil von 2 bis 80 % an der gesamten Biozönose eingesetzt. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zur biologischen Behandlung des Abwassers nur grampositive Bakterien eingesetzt.

Als grampositive Bakterien können z. B. Bakterien des Typs *Clavibacter*, *Cellulomonas*, *Aureobacterium*, *Microbacterium*, *Curtobacterium*, insbesondere Bakterien des Typs *Clavibacter insidiosus/sepedonicum*, *Cellulomonas uda*, *Aureobacterium barkeri* eingesetzt werden.

Als gramnegative Bakterien werden vorzugsweise Bakterien des Typs *Alcaligenes*, insbesondere des Typs *Alcaligenes xylosoxidans ssp. denitrificans* eingesetzt.

Die biologische Behandlungsstufe wird mit einer mittleren Verweilzeit von 4 bis 25 Stunden vorzugsweise 7 bis 18 Stunden, und einer Temperatur  $\leq 35$  °C betrieben. Der Gehalt an Biomasse im Belebtschlammbecken kann 1 bis 10 g/l, vorzugsweise 2 bis 6 g/l betragen.

Durch die biologische Behandlung mit den benannten Spezies wird eine deutliche Senkung des CSB-Wertes um 80 bis 95 % erzielt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Aktivkohlebehandlung auch nach der biologischen Behandlungsstufe erfolgen.

Es ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung, daß das Abwasser, ohne daß es thermisch behandelt wird, direkt der Aktivkohlebehandlung und danach der biologischen Behandlung unterworfen wird. Ebenso ist es möglich, daß das Abwasser zunächst thermisch, dann biologisch und danach mit Aktivkohle behandelt wird.

Um die Energiebilanz des erfindungsgemäßen Verfahrens zu verbessern ist es vorteilhaft, die in dem erhitzten behandelten Abwasserstrom gespeicherte Wärmeenergie zumindest teilweise auf einen noch zu behandelnden kühleren Abwasserstrom zu übertragen, wobei gleichzeitig der heiße behandelte Abwasserstrom gekühlt wird. Hierzu wird ein Wärmeaustauscher eingesetzt. Vorzugsweise erfolgt der Wärmeaustausch durch eine direkte Übertragung der Wärmeenergie durch Entspannung und Kondensation, indem das heiße unter Dampf stehende Abwasser entspannt wird, wobei insbesondere Wasserdampf entsteht, der in einen noch zu behandelnden kühleren Abwasserstrom eingetragen wird und an diesen seine Wärmeenergie durch Kondensation abgibt. Während und/oder nach der Aufheizphase werden im zu behandelnden Abwasser Gase und/oder Dämpfe frei, insbesondere mit den leichtflüchtigen organischen Verbindungen beladener Wasserdampf. Dieser wird vorzugsweise in den Reaktor der Epichlorhydrinsynthese zurückgeführt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern jedoch nicht in ihrem Umfang einschränken.

#### **Beispiel 1:**

Abwasser aus der Epichlorhydrinproduktion mit einem AOX-Gehalt von ca. 40 mg/l, einem CSB-Gehalt von ca. 1000 mg/l und einem pH-Wert (gemessen bei Raumtemperatur) von 12 wurde



- a) in einem Reaktor 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 130°C und einem Druck von 3 bar (absolut) der erfindungsgemäßen thermisch -alkalischen Behandlung unterworfen und
- b) anschließend mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 7 eingestellt, sedimentiert und dann auf eine Temperatur von 25 °C abgekühlt und der erfindungsgemäßen Behandlung mit Aktivkohle unterworfen, wobei das Abwasser durch eine mit Aktivkohle gefüllte Kolonne von oben nach unten durchströmt und eine mittlere Verweilzeit im Aktivkohlebett von ca. 8 Stunden eingehalten wurde. Die Aktivkohle hatte eine spezifische Oberfläche von ca. 900 m<sup>2</sup>/g und einen Korndurchmesser von ca. 1 mm.

Anschließend wurde das Abwasser

- c) der erfindungsgemäßen aeroben biologischen Behandlung in Gegenwart eines Gemisches von grampositiven Mikroorganismen bei ca. 20 °C und einer mittleren Verweilzeit von 20 Stunden unterworfen.

Das Mikroorganismengemisch enthielt vorzugsweise Bakterien des Typs Cellulomonas und Aureobacterium.

Durch diese Maßnahme konnte der AOX-Wert des Abwassers um mehr als 90 % und der CSB-Wert des Abwassers um 90 % vermindert werden.

#### **Beispiel 2:**

Die beladene Aktivkohle aus Beispiel 1 wurde zunächst mit destilliertem Wasser gespült, anschließend mit 7 cm<sup>3</sup> Natronlauge (1 mol/l) pro g Aktivkohle für 3 Stunden bei 160 °C behandelt, dann abgekühlt auf 30 °C und erneut mit destilliertem Wasser gespült.

Die so regenerierte Aktivkohle wurde anschließend wieder entsprechend Beispiel 1 eingesetzt. Es wurden wieder die in Bei-

spiel 1 genannten Abbauergebnisse bezüglich AOX und CSB erzielt.

**Beispiel 3:**

Nach 20 Versuchen entsprechend Beispiel 1 und 2 wurde die Aktivkohle mit 14cm<sup>3</sup> Salzsäure (Konzentration: 1 mol/l) pro g Aktivkohle bei Raumtemperatur 4 Stunden lang behandelt. Anschließend wurde die Aktivkohle mit destilliertem Wasser gespült bis dieses Wasser einen neutralen pH-Wert aufwies.

Die so behandelte Aktivkohle wurde anschließend wieder entsprechend Beispiel 1 eingesetzt. Es wurden wieder die in Beispiel 1 genannten Abbauergebnisse bezüglich AOX und CSB erzielt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von organische und anorganische Verbindungen enthaltenden Abwässern, vorzugsweise aus der Epichlorhydrinsynthese, die adsorbierbare organische Halogenverbindungen in einer Menge von mehr als 10 mg/l und ein Gesamtgehalt von mehr als 0,10 g/l an gelösten organischen Stoffen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser das

- a) einen pH-Wert von 10 bis 14 (gemessen bei Raumtemperatur) aufweist oder auf einen solchen Wert eingestellt wird in mindestens einen Reaktor eingebracht wird und/oder diesen durchläuft, wobei eine Temperatur von mehr als 75 °C, ein Druck von mindestens 1 bar (abs.) und einer Verweilzeit von mindestens 0,5 Stunden in dem Reaktor eingestellt oder eingehalten werden, das so behandelte Abwasser aus dem Reaktor ausgetragen wird und/oder
- b) auf einen pH-Wert von 4 bis 12 (gemessen bei Raumtemperatur) eingestellt und auf eine Temperatur von  $\leq 35$  °C abgekühlt wird, in mindestens einen mit Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von 800 bis 1200 m<sup>2</sup>/g und einem Korndurchmesser von 0,8 bis 4 mm gefüllten Reaktor eingebracht wird und/oder diesen bei einer mittleren Verweilzeit von 3 bis 15 Stunden durchläuft und danach
- c) einer biochemischen bzw. biologischen Behandlung unter Verwendung von grampositiven und/oder gramnegativen Bakterien und einer mittleren Verweilzeit von 4 bis 25 Stunden bei einer Temperatur von  $\leq 35$  °C unterworfen wird,

wobei zur Regenerierung der beladenen Aktivkohle aus b) diese zunächst mit deionisiertem oder teilionisiertem Wasser gewaschen, danach mit Natronlauge einer Konzentration von 0,5 bis

5 mol/l bei 75 bis 185 °C 0,5 bis 7 Stunden behandelt wird, anschließend auf eine Temperatur  $\leq 35$  °C abgekühlt, mit deionisiertem oder teilionisiertem Wasser gewaschen wird oder zunächst abgekühlt wird, dann mit deionisiertem oder teilionisiertem Wasser gewaschen wird und anschließend auf eine Temperatur von  $\leq 35$  °C abgekühlt wird und danach wieder in b) Verwendung findet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Verfahrensschritt a) vorzugsweise bei einem pH-Wert von 11 bis 14 (gemessen bei Raumtemperatur), einer Temperatur von 85 bis 185 °C, einem Druck von 1,0 bis 10,5 bar (absolut) und einer Verweilzeit von 1 bis 8 Stunden durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Verfahrensschritt c) grampositive Bakterien mit einem Anteil von 20 bis 98 % an der gesamten Biozönose und gramnegative Bakterien mit einem Anteil von 2 bis 80 % an der gesamten Biozönose eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß grampositive Bakterien, vorzugsweise des Typs Clavibacter, Cellulomonas, Aureobacterium, Microbacterium, Curtobacterium und gramnegative Bakterien, vorzugsweise des Typs Alcaligenes eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verfahrensstufe c) nur grampositive Bakterien, vorzugsweise des Typs Clavibacter, Cellulomonas, Aureobacterium, Microbacterium und Curtobacterium eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verfahrensstufe c) das Abwasser mit einer mittleren Verweilzeit von 7 bis 18 Stunden behandelt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beladene Aktivkohle bei 95 bis 170 °C innerhalb von 1 bis

4 Stunden mit Natronlauge einer Konzentration von 1 mol/l behandelt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser vor der Behandlung gemäß des Verfahrens der Verfahrensstufe b) auf einen pH-Wert von 4,5 bis 8, gemessen bei Raumtemperatur, eingestellt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Natronlauge zur Regeneration der Aktivkohle mehrfach verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Natronlauge zur Regeneration der Aktivkohle solange wiederverwendet wird bis der pH-Wert der Natronlauge (gemessen bei Raumtemperatur)  $\leq 13$  beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkohle bei schlechter werdender Adsorptionsleistung zusätzlich mit 5 bis 20 dm<sup>3</sup> Salzsäure pro kg Aktivkohle bei Raumtemperatur und einer Verweilzeit von 3 bis 15 Stunden behandelt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des Abwassers mit Aktivkohle auch nach der biologischen Behandlungsstufe erfolgen kann.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser gegebenenfalls zunächst gemäß b) mit Aktivkohle und danach gemäß c) biologisch behandelt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abwasser gegebenenfalls zunächst gemäß a) thermisch, danach gemäß c) biologisch und danach gemäß b) mit Aktivkohle behandelt wird.

15. Verfahren zur Regenerierung von Aktivkohle, die zur Be-

handlung von Abwässern gemäß Anspruch 1 bis 4 eingesetzt wurde, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivkohle

- a) mit Wasser gewaschen,
- b) 0,5 bis 7 Stunden bei 75 bis 185 °C mit Natronlauge behandelt und nochmals
- c) mit Wasser gewaschen wird,

wobei gegebenenfalls bei schlechter werdender Adsorptionsleistung zusätzlich eine Behandlung mit Salzsäure vor- oder zwischengeschaltet werden kann.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Invention No.  
PCT/EP 94/03761

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C02F1/02 C02F1/28 C02F3/12 C01B31/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C02F C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>EP,A,0 362 934 (ENIRICERCHÉ S.P.A.) 11  April 1990  see page 5; claims 1,2  see page 2, line 3 - line 9  see page 2, line 30 - line 40  ---  -/--</p>	<p>1-3,8,  12-15</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 1995

Date of mailing of the international search report

06.03.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Teply, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: uons plication No

PCT/EP 94/03761

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 196 402 (OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION) 8 October 1986 see column 2, line 17 - column 3, line 50 see page 5, line 9 - line 35 see column 6, line 14 - line 25 & JOURNAL OF THE WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, vol.52, no.3, March 1984, WASHINGTON US pages 483 - 497 COLIN C. GRIEVES ET AL. 'POWDERED VERSUS GRANULAR CARBON FOR OIL REFINERY WASTEWATER TREATMENT' see page 484 - page 485; figures 1,3 ----	1-3,8, 12-15
Y	EP,A,0 202 382 (ADVANCED SEPARATION TECHNOLOGIES INC.) 26 November 1986 see page 12; claims 1,7,8 see page 4, last paragraph - page 9, paragraph 2 see page 9; example ----	1-3,8, 12-15
A	WO,A,92 05118 (PULP AND PAPER RESEARCH INSTITUTE OF CANADA) 2 April 1992 cited in the application see page 36; claims 1,3,11; figures 4,5 ----	1-3
A	GB,A,M19357 (ABRAHAM WYNBERG) 12 December 1912 &GB-A-19357 A.D. 1912 see page 1, line 28 - page 2, line 15 ----	1,7,11, 15
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-279750 & JP,A,59 173 199 (KANSAI DENRYOKU) 1 October 1984 see abstract ----	13
P,X	DE,A,42 29 355 (SOLVAY DEUTSCHLAND GMBH) 10 March 1994 see column 1, line 62 - column 2, line 21 see column 7, line 57 - column 8, line 42 see column 12; claims 1,8,11,12,22 -----	1,2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inventors Application No

PCT/EP 94/03761

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0362934	11-04-90	JP-A- 2131193 US-A- 4976864	18-05-90 11-12-90
EP-A-0196402	08-10-86	US-A- 4623464 CA-A- 1277045 JP-A- 61242686	18-11-86 27-11-90 28-10-86
EP-A-0202382	26-11-86	US-A- 4695386 AU-B- 573511 AU-A- 5054785 CA-A- 1272309 JP-A- 61266690	22-09-87 09-06-88 27-11-86 31-07-90 26-11-86
WO-A-9205118	02-04-92	US-A- 5120448 AU-A- 8533891 CA-A- 2089097	09-06-92 15-04-92 20-03-92
GB-A-M19357		NONE	
DE-A-4229355	10-03-94	CZ-A- 9301837 EP-A- 0586998 FI-A- 933856 JP-A- 6182357 NO-A- 933152 PL-A- 300287	16-03-94 16-03-94 07-03-94 05-07-94 07-03-94 07-03-94

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. bonz ktenzeichen  
PCT/EP 94/03761A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C02F1/02 C02F1/28 C02F3/12 C01B31/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C02F C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 362 934 (ENIRICERCH S.P.A.) 11. April 1990 siehe Seite 5; Ansprüche 1,2 siehe Seite 2, Zeile 3 - Zeile 9 siehe Seite 2, Zeile 30 - Zeile 40 --- -/--	1-3,8, 12-15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Februar 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06.03.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Teply, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>EP,A,0 196 402 (OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION) 8. Oktober 1986  siehe Spalte 2, Zeile 17 - Spalte 3, Zeile 50  siehe Seite 5, Zeile 9 - Zeile 35  siehe Spalte 6, Zeile 14 - Zeile 25  &amp; JOURNAL OF THE WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION,  Bd.52, Nr.3, März 1984, WASHINGTON US  Seiten 483 - 497  COLIN C. GRIEVES ET AL. 'POWDERED VERSUS GRANULAR CARBON FOR OIL REFINERY WASTEWATER TREATMENT'  siehe Seite 484 - Seite 485; Abbildungen 1,3</p> <p>---</p>	1-3,8, 12-15
Y	<p>EP,A,0 202 382 (ADVANCED SEPARATION TECHNOLOGIES INC.) 26. November 1986  siehe Seite 12; Ansprüche 1,7,8  siehe Seite 4, letzter Absatz - Seite 9, Absatz 2  siehe Seite 9; Beispiel</p> <p>---</p>	1-3,8, 12-15
A	<p>WO,A,92 05118 (PULP AND PAPER RESEARCH INSTITUTE OF CANADA) 2. April 1992  in der Anmeldung erwähnt  siehe Seite 36; Ansprüche 1,3,11;  Abbildungen 4,5</p> <p>---</p>	1-3
A	<p>GB,A,M19357 (ABRAHAM WYNBERG) 12. Dezember 1912  &amp;GB-A-19357 A.D. 1912  siehe Seite 1, Zeile 28 - Seite 2, Zeile 15</p> <p>---</p>	1,7,11, 15
A	<p>DATABASE WPI  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 84-279750  &amp; JP,A,59 173 199 (KANSAI DENRYOKU) 1. Oktober 1984  siehe Zusammenfassung</p> <p>---</p>	13
P,X	<p>DE,A,42 29 355 (SOLVAY DEUTSCHLAND GMBH) 10. März 1994  siehe Spalte 1, Zeile 62 - Spalte 2, Zeile 21  siehe Spalte 7, Zeile 57 - Spalte 8, Zeile 42  siehe Spalte 12; Ansprüche 1,8,11,12,22</p> <p>-----</p>	1,2

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In tions ktenzeichen

PCT/EP 94/03761

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0362934	11-04-90	JP-A- 2131193 US-A- 4976864	18-05-90 11-12-90
EP-A-0196402	08-10-86	US-A- 4623464 CA-A- 1277045 JP-A- 61242686	18-11-86 27-11-90 28-10-86
EP-A-0202382	26-11-86	US-A- 4695386 AU-B- 573511 AU-A- 5054785 CA-A- 1272309 JP-A- 61266690	22-09-87 09-06-88 27-11-86 31-07-90 26-11-86
WO-A-9205118	02-04-92	US-A- 5120448 AU-A- 8533891 CA-A- 2089097	09-06-92 15-04-92 20-03-92
GB-A-M19357		KEINE	
DE-A-4229355	10-03-94	CZ-A- 9301837 EP-A- 0586998 FI-A- 933856 JP-A- 6182357 NO-A- 933152 PL-A- 300287	16-03-94 16-03-94 07-03-94 05-07-94 07-03-94 07-03-94